



引用格式:高如琴,谷一鸣,曹行,等.电气石修饰硅藻土基内墙材料的制备及甲醛去除效果研究[J].轻工学报,2018,33(2):7-12.

中图分类号:TD985;TU522.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.02.002

文章编号:2096-1553(2018)02-0007-06

# 电气石修饰硅藻土基内墙材料的制备及甲醛去除效果研究

## Preparation of tourmaline modification diatomite-based interior wall material and removal effect on formaldehyde

高如琴,谷一鸣,曹行,曹祥建,王新宁,张丽金,石泽堂

GAO Ruqin, GU Yiming, CAO Hang, CAO Xiangjian, WANG Xinning,

ZHANG Lijin, SHI Zetang

华北水利水电大学 环境与市政工程学院,河南 郑州 450046

*School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China*

### 关键词:

硅藻土;电气石;内墙材料;甲醛去除率

### Key words:

diatomite; tourmaline; interior wall material; formaldehyde removal rate

**摘要:**以硅藻土为主要原料制备硅藻土基多孔陶瓷,在其表面浸渍以硅藻土、电气石、烧结助剂为原料制备的釉料,低温煅烧制备出电气石修饰硅藻土基内墙材料,并研究了其对甲醛的去除效果.结果表明:电气石修饰硅藻土基内墙材料的主晶相为石英和相应的电气石晶相,该材料具有较大的比表面积和丰富的孔洞,釉层中电气石的环保性能也得以保留;该材料在甲醛初始质量浓度为 $0.312\text{ mg/m}^3$ 的 $1\text{ m}^3$ 的环境舱内,净化 $360\text{ min}$ 后,舱内甲醛质量浓度降为 $0.089\text{ mg/m}^3$ ,甲醛的去除率达 $71.4\%$ ,说明该材料对室内空气中的甲醛具有良好的吸附、去除效果.

收稿日期:2017-11-13

基金项目:国家“十二五”科技支撑计划项目(2011BAB03B07);华北水利水电大学大学生科技创新项目(2016XB044)

作者简介:高如琴(1969—),女,河南省浚县人,华北水利水电大学副教授,博士,主要研究方向为陶瓷及环境功能材料.

**Abstract:** The diatomite was used as the main material, diatomite-based porous ceramics were prepared. On the surface of diatomite-based porous ceramics, through dipping glaze composed by diatomite, tourmaline and sintering additives, tourmaline modification diatomite-based interior wall material was prepared. The formaldehyde removal effect was discussed. The results indicated that the main crystalline phases of tourmaline modification diatomite-based interior wall material were quartz and corresponding tourmaline phase. The material had larger specific surface area and abundant pores. The environmental performance of tourmaline in the glaze was preserved. The concentration of formaldehyde dropped from  $0.312 \text{ mg/m}^3$  to  $0.089 \text{ mg/m}^3$  in  $1 \text{ m}^3$  environmental chamber in 360 min, and the formaldehyde removal rate was 71.4%, indicating that the material had good adsorption and removal effects on formaldehyde in indoor air.

## 0 引言

电气石是一种含硼的具有天然环状结构的硅酸盐矿物质,含有铁、铝、锂、钠、镁等元素<sup>[1-2]</sup>,具有热电性和压电性,容易因静电效应而带电,因此得名.电气石因具有天然电极性、可释放负离子和屏蔽电磁波等特性,在新材料和环保领域得到广泛的应用,并成为近年来健康环保多功能材料的研究热点<sup>[3]</sup>.硅藻土是一种硅质岩石,含有大量的  $\text{SiO}_2$ .硅藻土是由单细胞水生植物硅藻的遗骸,经过一两万年左右的堆积期而形成的一种具有孔隙度大、吸附性强、比表面积大、化学性质稳定的非金属矿物<sup>[4-5]</sup>.关于硅藻土基多孔陶瓷的制备已有相关报道,如邓城等<sup>[6]</sup>采用一步共沉淀法合成了载 Ag 羟基磷灰石 (Ag-HA) 抗菌粉体,并将其与硅藻土和高岭土等原料复合,通过烧结制备了 Ag-HA/硅藻土-高岭土复合陶瓷.蔡耀辉等<sup>[7]</sup>以黏土为主要原料、硅藻土为造孔剂、硫酸钙为性能改良剂、硅溶胶为黏结剂,通过烧结制备了微孔陶瓷灌水器.袁静<sup>[8]</sup>通过添加造孔剂,采用压制成型工艺制备了一种具有过滤功能的硅藻土基多孔过滤陶瓷材料.以上研究制备的硅藻土基多孔陶瓷只具有过滤、吸附等功能,并不能实现去除污染物的目的.

近年来,随着人们物质生活水平的不断提高,对室内装修有了更高的要求.装修材料和新的组合家具中使用的胶黏剂,遇热、潮解时,会

有大量的甲醛释放出来.将甲醛用作防腐剂的涂料、化纤地毯、地板胶等产品,也会缓慢释放甲醛<sup>[9]</sup>.不合格装饰材料的使用可导致巨大的环境安全隐患,如今室内甲醛污染问题已经成为人们关注的安全问题热点之一.本文拟利用电气石独特的环境功能属性和硅藻土较强的吸附能力,制备一种针对室内甲醛去除的效率高、成本低、可重复使用的全新内墙材料.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与仪器

主要材料:硅藻精土(中位粒径和比表面积分别为  $7.8 \mu\text{m}$ ,  $16.85 \text{ m}^2/\text{g}$ ),广州益康新材料科技有限公司产;电气石粉(中位粒径为  $2.8 \mu\text{m}$ ),石家庄华邦矿产品有限公司产;分散剂选用偏硅酸钠(分析纯),济南德厚化工有限公司生产;黏结剂选用聚乙烯醇(分析纯),启东市名成化工有限公司产;烧结助剂选用长石、石英、高岭土,均由厦门市宏盛洋矿业有限公司产.实验所用主要原料化学组成见表1.

主要仪器: DY-10T 电动液压压样机,湘潭华丰仪器制造有限公司产; KM-II 型快速研磨机, SX2-10-17 高温箱式电阻炉,湘潭市仪器仪表有限公司产; pore Master GT60 压汞仪,美国康塔公司产; Diamonal 型综合热分析仪,美国 PerkinElmer 公司产; D8-advance 型 X 射线衍射仪,厦门名大科技有限公司产; JSM-6490LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社

表 1 实验所用主要原料所含的化学成分

原料	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%
硅藻土	80.40	4.07	1.87	0.58	0.93	0.50	0.51	0.29	0.05	0.14	
石英	98.50	—	0.60	—	—	—	—	—	—	—	
高岭土	47.60	37.60	0.50	0.19	—	0.06	0.03	—	—	—	
长石	63.70	18.10	0.20	0.36	13.80	0.15	2.36	—	—	—	
电气石	35.54	33.75	14.00	0.40	0.10	1.42	0.74	—	—	—	

(JEOL)产;UV mini1240 紫外分光光度计,日本岛津公司产.

## 1.2 样品制备

称取一定量的硅藻土、高岭土、石英、长石(质量比为 87 : 6 : 2 : 5),将其混合均匀后再与分散剂、水、黏结剂(质量比为 15 : 16 : 2)混合,加入放有氧化锆球(直径 3 ~ 5 mm)和水的快速研磨机中研磨 20 min 出磨,经烘箱 105 °C 干燥后取出,在 12 MPa 压力下液压成坯体,将其置于高温箱式电阻炉(1020 °C)中煅烧 2 h 后制成硅藻土基多孔陶瓷.将电气石、长石、石英和高岭土(质量比 12 : 9 : 4 : 2)与硅藻土、水、分散剂(质量比 50 : 50 : 1)混合,于快速研磨机中研磨 20 min 制成釉料,在硅藻土基多孔陶瓷表面喷淋釉料,于高温箱式电阻炉中 870 °C 煅烧 2 h 得电气石修饰硅藻土基内墙材料.

## 1.3 样品表征

用综合热分析仪对材料的热稳定性和组分进行分析;用 X 射线衍射仪对材料的物相进行分析;用扫描电子显微镜对材料的微观形貌进行观察;通过压汞仪,使用汞侵入法测定材料的孔径分布、孔隙率和比表面积.

## 1.4 甲醛去除实验

按 GB 50325—2001 进行游离甲醛检测:实验装置为两个内部装有风机,体积为 1 m<sup>3</sup> 的环境舱.左舱为空白试验,右舱放入 0.414 m<sup>2</sup> 的电气石修饰硅藻土基内墙材料,同时在两个环境舱内放入 2 μL 的甲醛试样.封闭环境舱后,通过外部开关打开风机,待舱内甲醛浓度维持

稳定后,用大气采样器采集环境舱内的气体,流量选择为 0.6 L/min,两个环境舱采集一次气体样品间隔为 30 min,采集时间为 20 min.通过大气采样器将环境舱中游离的甲醛吸收到蒸馏水中,再将其移入 10 mL 的比色管中并用蒸馏水定容至 10 mL,加入 2.5 mL 质量分数为 0.25% 的乙酰丙酮溶液后摇匀.将比色管置于 55 °C 的水浴锅中加热 2 h,冷却后,用分光光度计(波长为 413 nm)测定样品的吸光度.用乙酰丙酮分光光度法,按照 GB/T 15516—1995 确定游离甲醛量.甲醛去除率的计算公式为

$$\eta = \frac{y_0 - y}{y_0} \times 100\%$$

式中, $\eta$  为甲醛的去除率, $y_0$  为甲醛的初始质量浓度, $y$  为净化后环境舱内甲醛的质量浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 TG-DTA 分析

图 1 为电气石修饰硅藻土基内墙材料的 TG-DTA 曲线.由图 1 可以看出,随着温度的升高,热流量逐渐减少,说明物料吸热显著,从室温升到 200 °C,釉料脱除外在水分和毛细血管的水分需吸收大量的热,所以在该阶段热流量减少较快.在 200 ~ 450 °C 时,材料所需要热流量比上一阶段有所减少,因为在这个阶段主要是脱除材料里的化学结合水和有机物部分的水.800 °C 左右是材料内有机物的氧化阶段,因此在该阶段烧结助剂达到熔融,有机物氧化,CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 被排除.该过程伴随着放热,故热

流量比较小. 随着温度的进一步升高, 材料内形成较稳定的具有一定孔隙结构的相互连通的孔洞结构, 需要的热流量达到稳定. 上述过程中显示出明显的失重, 失重率在 30% 左右.

### 2.2 样品的 XRD 分析

图 2 为样品的 XRD 图谱. 由图 2 可知, 硅藻土基多孔陶瓷坯体中的非定型 SiO<sub>2</sub> 在烧结过程中逐步转化为石英晶相, 曲线在 2θ 为 22.2°, 26.9°, 32.1° 和 36.6° 等处的衍射峰是石英晶体特征峰, 说明实验所制备的硅藻土基多孔陶瓷以石英为主晶相. 曲线中 (101), (220), (122), (051) 晶面对应电气石的特征衍射峰,

说明在电气石修饰硅藻土基内墙材料中电气石的环保性能特征得以保留, 但电气石的衍射峰整体向大角度方向发生了移动, 表明电气石晶面之间的距离随着温度的下降而缩短.

### 2.3 样品的微观形貌分析

图 3 为样品的 SEM 照片. 由图 3a) 可以看出, 硅藻土基多孔陶瓷经高温煅烧后, 材料中硅藻土晶体的边缘融化变形, 原始的孔隙结构发生微小的变化, 但大部分硅藻土微粒保持了生物藻多孔的结构, 其原有形貌也未发生较大改变, 材料表面上分布着细小的微孔, 孔径约为 250 nm. 由图 3b) 可以看出, 电气石修饰硅藻土基内墙材料经高温煅烧后, 材料内部由于颗粒堆积而形成了较大的空隙, 大量的三维气孔在硅藻土骨料颗粒上与颗粒之间构成了相互贯通的孔洞结构. 硅藻土颗粒自身特殊的多孔结构使其具有较高的比表面积和孔隙率, 从而具有

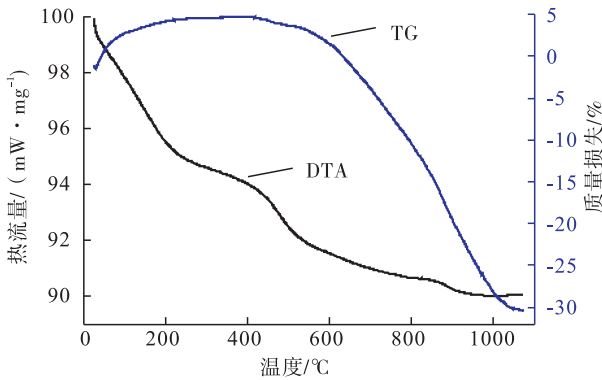


图 1 电气石修饰硅藻土基内墙材料的 TG - DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves for tourmaline modification diatomite-based interior wall material

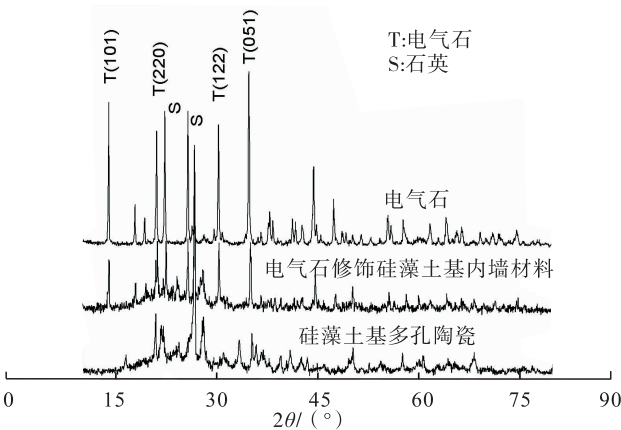
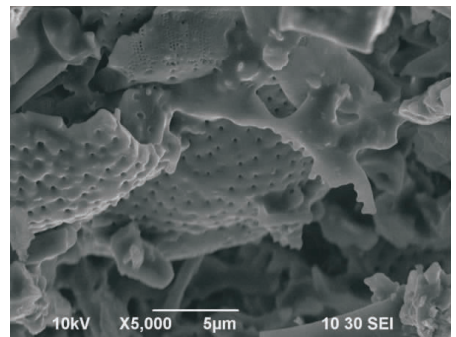
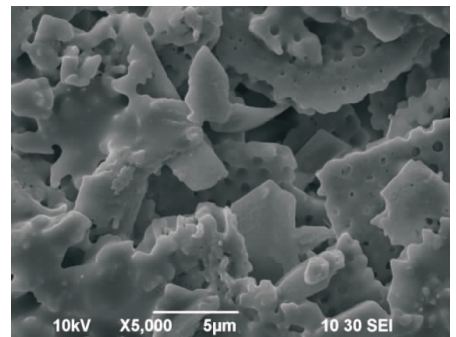


图 2 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD curves for samples



a) 硅藻土基多孔陶瓷



b) 电气石修饰硅藻土基内墙材料

图 3 样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of samples

良好的吸附性能.但是在煅烧的过程中由于有 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的生成,因此硅藻土中含铁的多少直接影响到煅烧材料呈现红色的程度,由于后期煅烧温度过高,使少量的 $\text{SiO}_2$ 熔融,由微观结构可以发现一些颗粒之间已黏合在一起.

## 2.4 样品的孔径结构与特征

图4为样品的孔径分布曲线.由图4可看出,硅藻土基多孔陶瓷材料的孔径分布主要集中在 $1500 \sim 3500 \text{ nm}$ ,电气石修饰硅藻土基材料孔径分布主要集中在 $500 \sim 3000 \text{ nm}$ .用汞侵入法对材料的孔径分布、孔隙率、比表面积进行检测,结果见表2.由表2可知,所制得的电气石修饰硅藻土基材料与硅藻土基多孔陶瓷相比,孔径分布更宽、比表面积更大、孔隙率更高,与图3中观察到的结果一致.

## 2.5 样品对甲醛的去除效果分析

图5为样品对甲醛的去除效果曲线.由图5可以看出,实验开始后的前 $150 \text{ min}$ ,硅藻土基多孔陶瓷材料对甲醛的降解速率呈上升趋势,240 min后降解速率开始变慢并逐渐趋于平稳.4 h后,甲醛的去除率在持续升高,但实验结束后测得的甲醛去除率仅为 $26.14\%$ .在实验开始后,电气石修饰硅藻土基材料对甲醛的降解速率快速上升,在 $180 \text{ min}$ 时甲醛的去除率已达到 $62.17\%$ .在 $270 \text{ min}$ 之后,电气石修饰硅藻土基内墙材料对甲醛的降解趋于饱和.实验

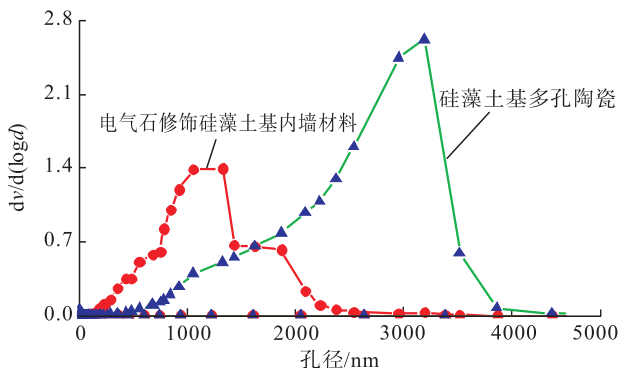


图4 样品的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution curves of samples

结束时( $360 \text{ min}$ ),甲醛的去除率达到 $71.4\%$ (甲醛质量浓度为 $0.089 \text{ mg/m}^3$ ).根据实验的最终结果和室内空气质量标准(GB/T 18883—2002)可知,电气石修饰硅藻土基内墙材料在空气舱内对甲醛经过 $4 \text{ h}$ 的降解,舱内甲醛浓度已达到室内空气质量标准限值要求.

基于上述实验结果可知:1)硅藻土的多孔结构在烧结过程中得以保留,材料具有较大的比表面积和丰富的微孔结构,使其对甲醛具备一定的吸附能力;2)电气石的晶体在外界环境发生变化时,沿晶体三次对称轴方向出现正负电荷中心偏离,两端产生等量异种电荷,附近出现电场,使周围的空气发生电离.伴随产生的电子附着于其周围的其他分子<sup>[10]</sup>,如 $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{O}_2$ , $\text{CO}_2$ 或 $\text{N}_2$ 等,从而形成 $\text{CO}-4(\text{H}_2\text{O})_n$ , $\text{O}-2(\text{H}_2\text{O})_n$ , $\text{OH}-(\text{H}_2\text{O})_n$ 等负离子团. $\text{O}_2$ 比 $\text{CO}_2$

表2 样品的孔径分布、比表面积和孔隙率

Table 2 Pore size distribution, specific surface area and porosity of tourmaline modification diatomite-based interior wall materia

样品	孔径分布/nm	平均孔径/nm	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔隙率/%
硅藻土基多孔陶瓷	500~4000	1493.8	6.14	47.8
电气石修饰硅藻土基内墙材料	60~2500	1374.2	7.83	49.6

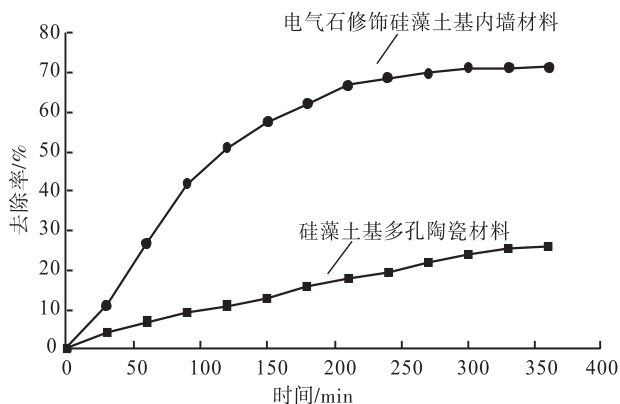
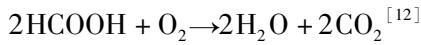
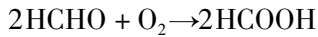


图5 样品对甲醛的去除率曲线

Fig. 5 Formaldehyde removal rate curves of samples

更具亲电性,空气中的负离子大多数被  $O_2$  分子获得而形成负氧离子<sup>[11]</sup>. 负氧离子可以加速甲醛氧基链的分离从而加速甲醛分解. 甲醛的分解物为  $CO_2$  和  $H_2O$ , 甲醛的氧化降解过程为



材料中的电气石经高温煅烧后,其中 Fe 等离子的价态改变,还原环境下引起的氧缺位、B 和 F 元素挥发导致晶相变化、晶体结构缺陷等,提高了远红外辐射比率<sup>[13-15]</sup>,使物体升温,从而提高有机物降解的反应速率.

### 3 结论

本文研究了以硅藻土基多孔陶瓷为载体,在其表面浸渍以硅藻土、电气石为主要原料的釉料,经过低温煅烧,制备出电气石修饰硅藻土基内墙材料. 该材料中硅藻土与超细电气石粉和烧结助剂堆积在烧结过程中形成孔洞,大量孔洞在骨料颗粒上和颗粒之间构成了相互贯通的孔洞结构,从而使材料具有良好的吸附性能. 在  $1\text{ m}^3$  环境舱内,甲醛初始质量浓度为  $0.312\text{ mg/m}^3$ ,经过 360 min 净化,舱内甲醛质量浓度为  $0.089\text{ mg/m}^3$ ,甲醛去除率达到 71.4%. 这说明该材料对室内空气中的甲醛具有良好的吸附、去除效果.

### 参考文献:

- [1] 孙志明. 硅藻土选矿及硅藻功能材料的制备与性能研究[D]. 北京:中国矿业大学,2014.
- [2] 郑水林,孙志明,胡志波,等. 中国硅藻土资源及加工利用现状与发展趋势[J]. 地学前缘,2014,21(5):274.
- [3] 胡应模,陈旭波,汤明茹. 电气石功能复合材料研究进展及前景展望[J]. 地学前缘,2014,21(5):331.
- [4] LIANG N, DING H, HU Y T, et al. Reaction mechanism between  $Zn^{2+}$  and diatomite in preparation of  $Zn^{2+}$ /diatomite antibacterial agent [C]// Materials Science Forum. [S. l.]: Trans Tech Publications,2011,685:260.
- [5] JIANG L, LIU L, XIAO S, et al. Preparation of a novel manganese oxide-modified diatomite and its aniline removal mechanism from solution [J]. Chemical Engineering Journal,2016,284:609.
- [6] 邓城,漆小鹏,李倩,等. 载 Ag 羟基磷灰石/硅藻土-高岭土复合陶瓷的制备及抗菌性能[J]. 复合材料学报,2016,33(11):2591.
- [7] 蔡耀辉,吴普特,朱德兰,等. 硅藻土微孔陶瓷灌水器制备工艺优化[J]. 农业工程学报,2015,31(22):70.
- [8] 袁静. 硅藻土基多孔过滤陶瓷的制备与性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2014.
- [9] HUANG S, WEI W, WESCHLER L B, et al. Indoor formaldehyde concentrations in urban China: Preliminary study of some important influencing factors [J]. Science of the Total Environment, 2017,590:394.
- [10] 康文杰,王秀峰,江红涛. 电气石类负离子释放功能材料研究进展[J]. 硅酸盐通报,2013,32(3):409.
- [11] LIN M F, CHEN H J, CHEN C J, et al. Natural tourmaline anion fiber and filter and producing method;8231968[P]. 2012-07-31.
- [12] 张建明. 负离子改性聚酯纤维混纺针织物对甲醛作用的研究[J]. 山东纺织科技,2016(4):8.
- [13] 郭兴忠,张玲洁,杨辉,等. 竹炭/电气石复合材料的远红外性能分析[J]. 中国陶瓷工业,2010,17(1):1.
- [14] 韩炜,陈敬中,吴驰飞. 电气石粒度对其远红外辐射和吸附效应的影响[J]. 矿产综合利用,2005,17(4):22.
- [15] 刘峰,蒋侃. 电气石超细粉体对废水中  $Zn^{2+}$  离子吸附的研究[J]. 辽宁城乡环境科技,2004,24(4):32.